

卑金属歯科鑄造合金の研究

著者	本間 久夫, 佐々木 英夫
雑誌名	東北大学歯学雑誌
巻	4
号	1
ページ	19-26
発行年	1985-08-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/31154

卑金属歯科鑄造合金の研究

本 間 久 夫・佐々木 英 夫

東北大学歯学部歯科理工学教室

(主任: 川上道夫教授)

(昭和 60 年 4 月 30 日受付)

Studies on Base-Metal Dental casting alloys

Hisao Honma and Hideo Sasaki

Department of Dental Materials Science, Tohoku University

School of Dentistry, Sendai

(Chief: Prof. Michio Kawakami)

内容要旨: オーステナイト系 Fe-Ni-Cr-Co 4 元合金に Mo, V および Ta を単独あるいは複合添加した卑金属歯科鑄造合金を試作し, 添加元素による効果について, 鑄造組織, 機械的性質, 熱膨張などを検討した。

Mo 添加によって樹枝状晶組織は著しく微細化し, 格子定数も大きく変化する。これにともなうかたさ, 引張強さは増加するが伸びはあまり減少しない。V, Ta は微量の添加で強さが増加し, とくに Mo との複合添加によって一層効果があらわれる。また Mo, V および Ta などの元素は種々の炭化物となって析出するが, かえって Cr 炭化物の生成を抑制するため, 粒界腐食の防止に役だっている。なお Mo 添加には熱膨張を低下させる効果もあり, Mo の含有量によって陶材の熱膨張に近づけることが可能である。

以上本系合金は卑金属合金にみられない大きな伸びがあり, インレー, クラウン用 (No. 1 および No. 3 の試料) に適している。またさらに強さが得られたものは陶材焼付用 (No. 5 の試料) に適している。

I. 結 言

卑金属のうちクロムを含有する金属は口腔内で安定なため古くから歯科用合金として使用されてきている。とくに最近 Ni-Cr 合金が鑄造用として保険に採用されてから卑金属合金に関心が高まってきているようである。ところが, Ni-Cr 系, Co-Cr-Ni 系などは硬すぎるためか, インレー, クラウン用として今一歩普及しないように思われる。しかも卑金属合金は金合金と比較して鑄造性が悪く適合性にも難点があり, 技工操作上好ましくない面が多い。著者¹⁻²⁾らはかねてから Ni-Cr 系, Co-Cr-Ni 系よりも耐食性および機械的性質が良好であるばかりでなく, 技工操作の容易な合金を得る目的で, オーステナイト系の Fe-Ni-Cr-Co 合金に種々の元素を添加した試作合金について検討してきた。

本研究は上記の合金系に Mo, V, Ta など単独あるいは複合添加したインレー, クラウン用合金, 陶材焼付用合金の鑄造組織, 機械的性質および熱膨張について検討し, さらに X 線回折および X 線分析などにより合金の物性を解明したものである。

II. 実験方法

1) 試料の作製

実験に用いた種々の試料の組成を表 1 に示した。なお表中における () 内は鑄造後の成分変動を知るために化学分析 (本学金属材料研究所) をした結果の一例である。分析結果によると Mn, Si, Ta に変動はあるが, Ni, Cr, Co, Mo などはほぼ成分値と一致している。また一般に本系合金の耐食性に悪影響を与える炭素の含有量はごく微量 (0.008 wt%) であった。

表1 試作合金の組成

試 料	成 分 元 素 (wt %)									
	Fe	Ni	Cr	Co	Mn	Si	Mo	V	Ta	C
No. 1	39.2	19.6	19.6	19.6	1.5	0.5	—	—	—	—
No. 2	37.8	18.9	18.9	18.9	1.4	0.5	3.5	—	—	—
	36.1	18.0	18.0	18.0			8.0			
No. 3	35.3	17.6	17.6	17.6	1.4	0.5	10.0	—	—	—
No. 4	34.5	17.2	17.2	17.2	1.3	0.4	12.0	—	—	—
No. 5	33.9	17.0	17.0	17.0	1.3	0.4	10.0	0.5	3.0	—
	(残)	(18.1)	(16.2)	(17.7)	(0.32)	(0.67)	(10.8)	(0.43)	(0.50)	(0.008)

()内は化学分析による値

試料の融解には高周波誘導加熱炉を用い、アルゴンガス雰囲気中で基本系合金 (Fe-Ni-Cr-Co 系) を融解し、これに Mo (純度 99.9%), V (純度 99.7%), Ta (純度 99.9%) などを単独あるいは複合添加して鑄塊にした後、高温埋没材 (徳山曹達社製ファインベスト) を用いて真空埋没し、硬化後鑄型を 800℃×30 分加熱保持したのち、アルゴンガスをフロー (15 l/min) しながらプロパンガス—酸素炎によって融解し、加圧鑄造 (5 kgf/cm²) した。組織観察、かたさ測定には直径 10 mm、厚さ 1.5 mm のもの、熱膨張測定には直径 4 mm、長さ 20 mm のものをそれぞれ試験片として用いた。また引張試験片は図 1 に示すように全長 45 mm のネジ付試験片 (A: 鑄造体, B: ワックスパタン) で平行部の直径 2.2 mm、長さ 14 mm のものを用いた。

2) かたさおよび引張試験

かたさはマイクロビッカース硬度計 (VHN 荷重 500 g) で測定し、引張試験は島津オートグラフ (DSS-2000, 引張速度 5 mm/min) で引張強さ、降伏点 (0.2% ひずみ)、伸びなどを求めた。試験片は 5 個ずつとし、それぞれの平均値を算出した。

3) 熱膨張

熱膨張測定は 10℃/min の昇温速度で行ない、電気

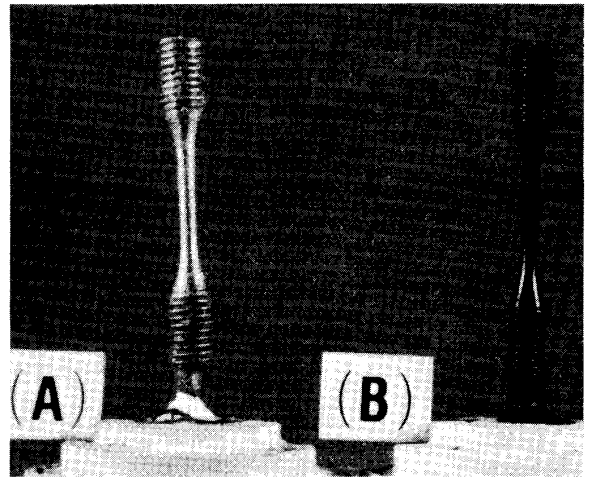


図1 引張試験片

マイクロメータ (読取精度 10 μ) を用いて膨張の変化を計測した。

4) 炭化物の電解分離抽出

扁平六角棒 (4×2.5×3.0 mm) の鑄造体を作製し、石英管にアルゴンガス封入したのち 1150℃×10 時間加熱後氷水中で急冷した。この試料をエメリーペーパーとシリコンポイントを用いて鏡面に仕上げた。これを表 2 に示す条件のもとで電解分離³⁾を行ない微粉末

表2 電解分離の条件

電 解 液	テトラメチルアンモニウムクロライド	2.5 g
	アセチルアセトン	25.0 g
	メタノール	222.5 g
電解電圧		10V/D.C.
電解電流		200 mA
電 極		白金板 (20×40 mm)
電解時間		16 hrs

表3 X線回折の条件

ターゲット	Co
フィルター	Fe
管電圧	35 kV
管電流	8 mA
走査速度	2度/分
チャート速度	20 mm/分
時定数	1 秒
発散スリット	1 度
受光スリット	0.3 mm
散乱スリット	1 度

の析出物を抽出した。

5) X線回折およびX線分析

電解分離で得られた微粉末は理学電機製X線回折装置を用い、表3に示す条件でX線回折を行なった。また同じ回折装置で合金について添加元素による格子定数の変化を求めた。なおこの場合には $20 \times 16 \times 1.5$ mmの試料について、表3の回折条件のうち管電圧 30 kV、管電流 15 mA、Ni フィルターにかえて行なった。またX線分析については日立製波長分散形(560型)およびエネルギー分散形(KEVE×7000Q)の装置を用いた。他方組織観察用の腐食液は、塩酸3部、硝酸2部、酢酸1部、グリセリン1部の混合液を用い、化学腐食を行なった。

III. 実験結果および考察

1) 鑄造組織と機械的性質

図2は鑄造状態の光顕組織である。No.1の基質合金(Fe-Ni-Cr-Co系)はセル状組織になっている。これに対してMoを10 wt% 単独添加したNo.3は樹枝状晶組織が微細化し、Moの微細化効果が認められる。

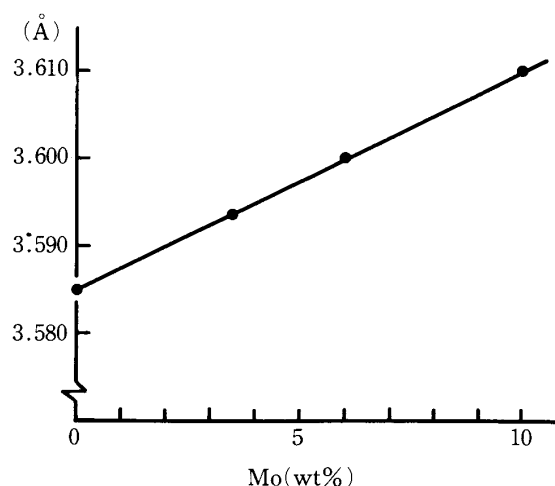


図3 Mo添加と格子定数

No.5はMo, Ta, Vを複合添加したものであるが、No.3と同じように微細化組織になっている。添加元素による微細化効果については著者⁴⁾の一人が銀合金で明らかにしているように、溶質元素の分配係数あるいは原子半径などが関係しており、今回のMo, Ta, V添加の場合も、上述のことが微細化の要因になっているものと考えられる。

なお複合添加した元素のうちV, Taについても検討してみたが、むしろ添加量を多くするとV炭化物あるいはTa炭化物と思われるものが偏析して不均一な鑄造組織となり、機械的性質が低下する傾向となるので、V, Taの添加量は少量にとどめた。

図3は表1に組成を示した試料No.1に対して、Moを0~10 wt% 添加したNo.2, No.3の試料の格子定数をX線回折の結果から求めたものである。Nisbet⁵⁾らの鉄基合金の研究によれば、原子半径の大きい添加元素によって固溶硬化されることが報告されている。本系合金においても図3からわかるようにMoの添加量が増すにつれて格子定数は大きくなり、Fe-Ni-

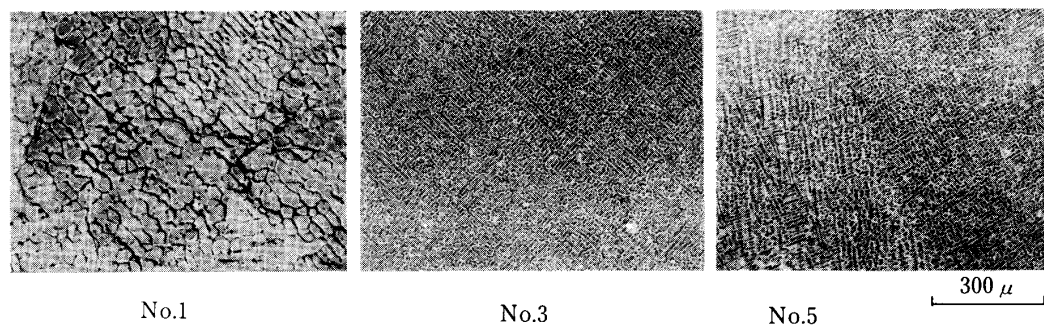


図2 光学顕微鏡組織

表4 試作合金の機械的性質と用途

試料	マイクロビッカースかたさ	引張強さ	降伏点	伸び	主な用途
	(500gr)	(kgf/mm ²)	(0.2%) (kgf/mm ²)	(%)	
No. 1	120	36	18	30	インレー, クラウン用
No. 3	190	56	42	15	クラウン, ブリッジ用
No. 5	200	64	48	15	陶材焼付用

Cr-Co系のオーステナイト相であるマトリックスに対して, Moが基質強化の作用をもつことがわかる。またFe-Mo 2元合金の状態図⁶⁾によるとFeに対してMoは低温側で7 wt% 前後固溶するようであるが, 本系合金の場合, 多成分系なのでMoの固溶度は不明である。しかし3.5 wt% Moの試料No. 2では1150℃×15時間の均質化処理によって均一な固溶体組織が現われ, 本系合金においてもある程度Moが固溶することがわかった。ところが, Moの添加量を多くした10 wt% Moの試料No. 3および12 wt% Moの試料No. 4では白色粒と思われるものが残り, 不均一組織が認められた。

次に主な試料 (No. 1, No. 3, No. 5) の铸造状態の試験片について, かたさ測定および引張試験を行なった結果を表4に示す。

表から見られるように基質合金であるNo. 1のかたさ (VHN) は120前後, 降伏点も18 kgf/mm²でやわらかく, 伸びも30%に達している。No. 3はMo添加によってかたさ (VHN 190), 降伏点 (42 kgf/mm²), 引張強さ (56 kgf/mm²) などの上昇が認められる。強度の上昇にともない伸び率は30%から15%に減少するが, 一般のNi-Cr合金 (市販品は伸び率10%以下のものが多い) よりも大きい伸び率を示している。No. 5はMo, Ta, Vを複合添加したものでNo. 3の試料と同様の伸びがあり, 引張強さ (64 kgf/mm²), 降伏点 (48 kgf/mm²) の増加が見られる。

Ta添加の効果について, Asgarら⁷⁾はCo-Cr合金にわずかのTaを添加しても強さが著しく増加し, この場合TaはCo₃Taとして析出し, これが強化の原因であろうと報告している。本系合金の場合, 多成分系であるから種々の金属間化合物の析出が予想され, さらに鉄基合金においてはTa炭化物の析出によって基質が強化することも考えられる。また原子直径はTa (2.95 Å)の方がMo (2.80 Å)よりFe (2.52 Å)に対して差が大きいので, わずかのTa添加量でも強化に寄

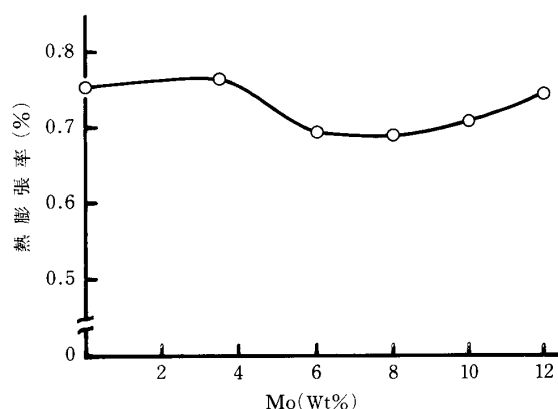


図4 Mo添加と熱膨張率

与することも考えられる。Ta添加による合金の強化は以上述べた諸要因が複合して寄与しているものと思われる。

2) 熱膨張

基質合金である表1の試料No. 1に対してMoを0~12 wt% (No. 2, No. 3, No. 4の試料) 添加した場合の室温から500℃にいたる熱膨張を図4に示した。図からみられる如く, Moの添加量によって膨張量の変動がある。Moが3.5 wt%と少ない場合は幾分上昇するが, 6~8 wt% Mo添加になると低下し, さらに10~12 wt% Mo添加量で再び上昇する傾向を示す。ところで6~10 wt% Mo添加したものは500℃においておよそ0.69~0.71%の範囲であり, これとVITA オペーク陶材の熱膨張率 (0.63%) を比較するとその差は0.1%以内であった。これは村山ら⁸⁾がNi-Cr合金においてはMo添加による熱膨張の調整が可能であり, 有効な元素であることを指摘しているのに対応する。このように本系合金の場合, Moをある程度添加することにより, 陶材焼付用の合金に適した熱膨張が得られ, しかも基質強化があり, 添加元素としてのMoは陶材焼付用合金に不可欠の元素であることが示唆される。

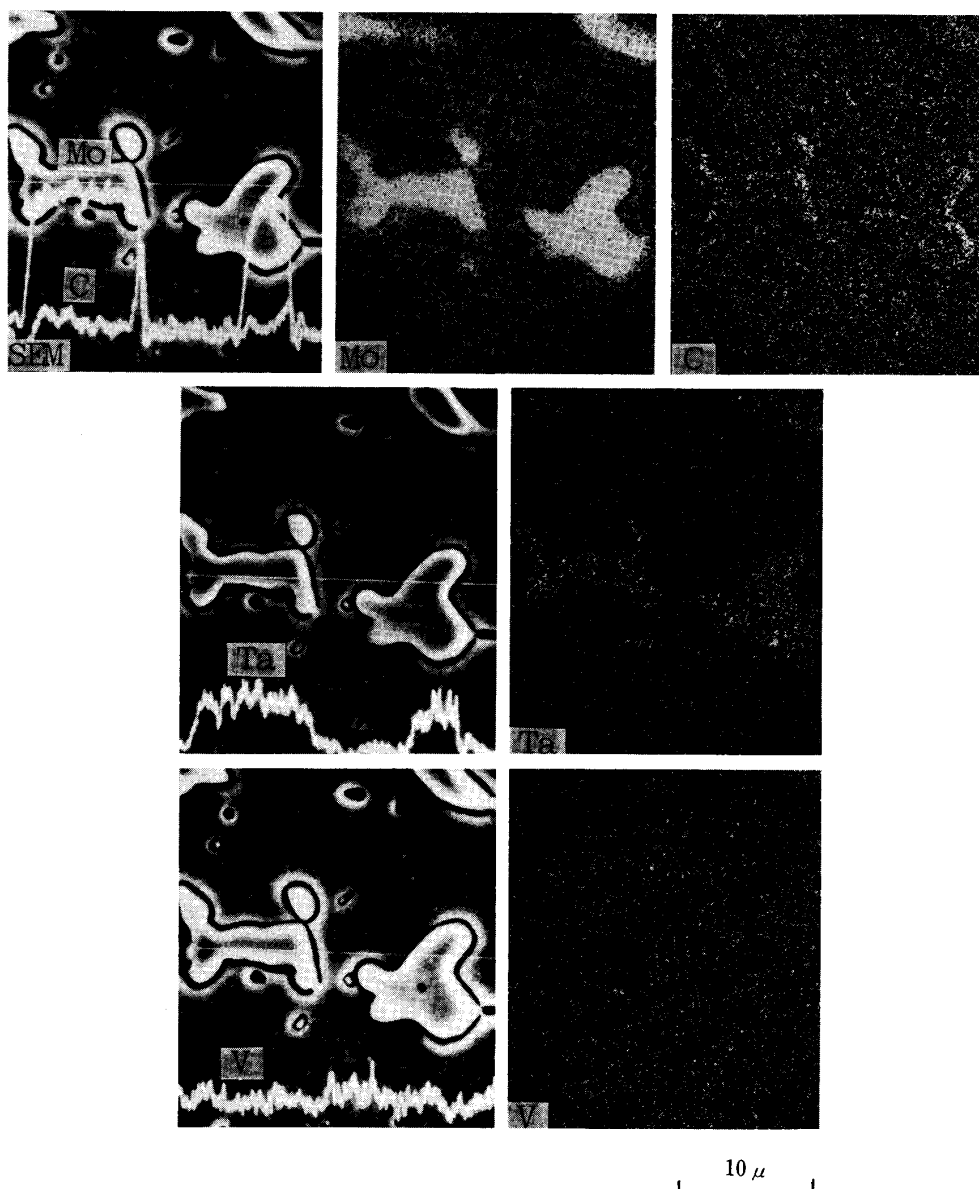


図5 試料 No.5 の線，面分析
(波長分散形)

3) 炭化物の析出

本系合金のようにクロムを含む合金は粒界に Cr 炭化物が析出してマトリックス内のクロム含有量が減少するために，耐食性の低下を招きやすい。本系合金の炭素含有量は極めて微量 (0.008 wt%) ではあるが，生成した炭化物とマトリックス内の合金組成について，主として表 1 に示した No. 5 の試料を用いて X 線分析で線，面分析を行なうとともに，抽出した炭化物の X 線回折を行ない炭化物の挙動を検討した。

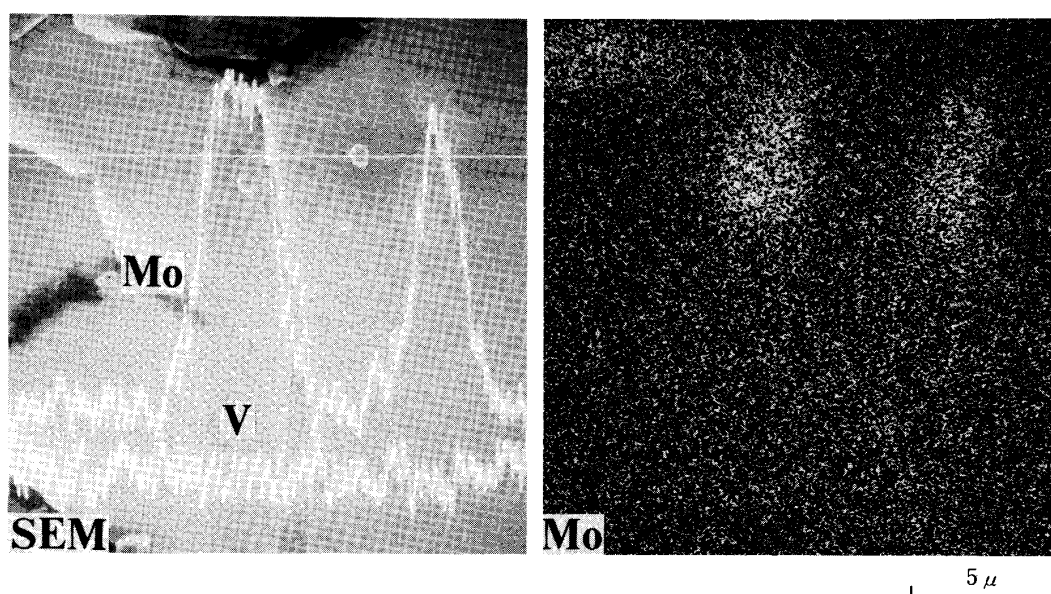
図 5 の写真から見られるように，SEM 像ではマトリックス中に微細なものから 10 数 μ 程度の白色粒が

点在している。線，面分析によるとこの部分では炭素の濃度が高く，また Mo, Ta など凝集している。本系合金の炭素含有量は非常に微量であるにもかかわらず，炭素と添加元素から成る炭化物を形成していることが明らかになった。さらにこれらの成分元素についてマイクロ分析した結果の一例を表 5 に示した。ただし，この分析は標準試料を用いていない定性的定量分析の結果である。表 5 は表 6 の写真に対応した白色粒の部分の分析値であるが，Mo 濃度が著しく高く，Fe, Cr の順に濃度が高くなっており，Mo, Fe, Cr などを含む複雑な炭化物として複合形成しているものと思われる。

表5 X線分析による定性的定量分析*

(wt%)

	Fe	Ni	Cr	Co	V	Mo
マトリックス	35.08	18.89	17.83	17.35	0.77	10.07
白色粒	22.77	9.37	15.91	12.13	0.59	39.22

図6 試料 No.5 の線、面分析
(エネルギー分散形)

さらにこの炭化物の組成を検討するために、電解分離によって炭化物だけを微粉末として抽出したものをを用いてX線回折した結果を図7に示した。

図からみられる如く、No.1, No.3, No.5それぞれの試料から種々の炭化物の形成が示唆されるが、すべての試料において50°付近にピークをもつ Fe_3C (セメントイト ortho), Cr_{23}C_6 (fcc)などがASTM⁹⁾カードによって確認された。Mo単独添加のNo.3の試料およびMo, V, Ta複合添加のNo.5の試料では50°付近のピークの他に新しい回折ピークが低角側に現われている。これらはASTM¹⁰⁾カードによると図中に示す如く、 Mo_2C (hcp), Ta_2C (hcp) および V_4C_3 (fcc)などの炭化物である。しかし、この他にASTMカードで確認できない複合炭化物もあるようできわめて複雑である。このようにCr炭化物(主に Cr_{23}C_6)も確かに存在するが、その他の種々の炭化物にも置換し、マトリックス中に分散されていた。従って懸念されるマトリックス部分のクロム量は表5のX線分析結果からわかるように減少せず、腐食しにくくなっていると思わ

れる。また炭化物はマトリックスと整合析出し、これが基質強化に寄与しているという報告^{11~12)}もある。本系合金の場合、添加元素による固溶硬化もさることながら、析出した種々の炭化物も多少なり、基質を強化させているものと考えられる。

IV. 総 括

本系合金はオーステナイト組織であり、さらに炭素含有量が極めて少ない(0.008 wt%)ため、粒界へのCr炭化物の析出が少なく、また添加元素を加えることによってCr炭化物の生成が抑制され、さらにそれによる基質強化が望める合金であり、種々の用途に使用することができる。

基質合金であるNo.1の試料はVHNが120程度であるため研摩が容易であり、降伏点(18 kgf/mm²)と伸び(30%)が軟質合金とほぼ同じであるため、辺縁封鎖の必要なインレー用または単冠用の合金としての用途に適した合金である。これにMoを加えると(No.

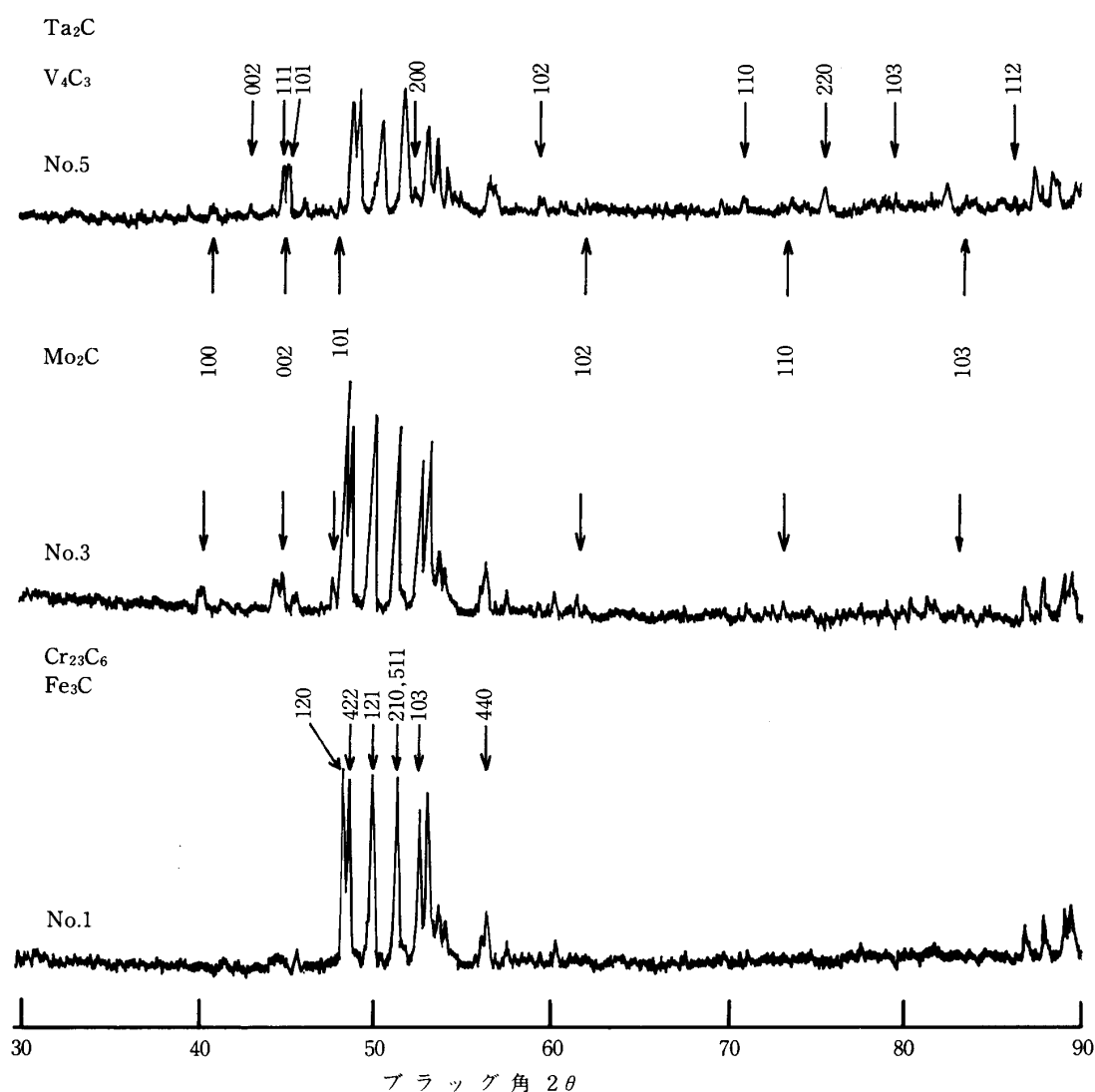


図7 各試料 (No. 1, No. 3, No. 5) のX線回折

3 試料) 結晶粒は微細化し固溶硬化によって降伏点が 42 kgf/mm^2 に上昇し, 単冠のみならずブリッジ用合金としても使用可能な強さをもつようになる。

しかも伸びは 15% であって, 市販の鋳造用 Ni-Cr 合金 (伸び 10% 前後) よりも大きな値を得ている。さらに No. 2 の試料について Mo の添加量を 6~8 wt% にすると熱膨張が低下し, 500°C から室温に至る間の熱膨張率が VITA オペーク陶材とよく一致するようになる (差 0.1% 以内) ため, 陶材焼付用合金として使用可能となる。陶材焼付用合金は降伏点の高いことが望ましいが, さらに V, Ta を加えることによって降伏点を 48 kgf/mm^2 まで高くすることができ, 陶材焼付用合金として, さらに適する物性を持たせることができる。

このように本系合金は市販の鋳造用 Ni-Cr 合金より優れた物性をもっている上に, 添加元素を調節することによって広範囲な用途に使用することができる。

V. 結 論

添加元素 (Mo, V, Ta) を加えた Fe-Ni-Cr-Co 系の試作合金について, 実験した結果次の結論が得られた。

1) 鋳造組織は Mo 添加によって樹枝状晶組織の微細化が著しい。

2) X線回折により, Mo の添加によって格子定数に変化し, 固溶硬化することが明らかになった。また添加元素による種々の炭化物の存在も示唆された。

3) X線分析により, 白色粒(複合炭化物)はMo, Fe, Crに富むがマトリックス中のクロム濃度は減少していないことがわかった。

4) 熱膨張にはMo添加による効果があらわれ, 室温から500℃の間で本系合金と陶材の膨張率の差が0.1%以内になった。

5) 本系合金は添加元素の量によってかたさは120~200, 伸びが30~15%の範囲にあり, インレー, クラウン,ブリッジ用として有望である。また引張強さが60 kgf/mm²のものもあるから, 陶材焼付用にも利用できるものと思われる。

本論文の要旨は日本歯科理工学会北海道・東北, 関東, 中部3支部共催学術講演会(昭和58年10月16日新潟大学)において発表した。

終わりにご指導ご鞭達を賜った川上道夫教授に深く感謝致します。また本実験の遂行に協力された飯島一法技官ならびに小松健二君(日比谷三井ビル歯科), 松田一郎君(本学大学院), 島田幸信君(明和歯科医院), 畑 真二君(本学大学院)に厚くお礼申し上げます。さらにXMAの測定をご配慮いただいたアルプス電気株式会社中央研究所主任滝川規氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 本間久夫, 飯島一法, 佐々木英夫, 石川英次郎: 陶材焼付合金の研究—P添加Co-Cr-Ni-Fe系について, 歯理工誌 **15**: 224-234, 1974.
- 2) 飯島一法, 本間久夫: オーステナイト系Fe-Ni-Cr-Co合金の研究—時効性におよぼすTiとAl

添加の影響(1), 第31回歯科理工学会学術講演集, 30-31, 1979.

- 3) 鋼中非金属介在物分析分科会: 鋼中炭化物の抽出分離定量法について, 1975.
- 4) 本間久夫, 飯島一法: 添加元素による銀合金の等軸晶の微細化効果について(2), 歯科材料・器械 **2**: 824-831, 1983.
- 5) Nisbet, J.D. and Hibbard, W.R.: A Rationalization of Measured high Temperature Properties of Fe-Cr-Co-Ni alloys. J. Metals **5**: 1149-1165, 1953.
- 6) American Society for Metals 8th Edition: Metals Handbook Vol 8, 303, 1973.
- 7) Asgar, K. and Mohammed H.: A New Dental Superalloy System II Mechanical Properties. J. Dent. Res. **52**: 145-150, 1973.
- 8) 村山憲太郎, 他6名: 陶材焼付用Ni-Cr-Mo系合金の最適組成物の検討(1), 歯材器誌 **34**: 148-155, 1977.
- 9) ASTM: X ray powder Data File 23-1113, 1973. 14-407, 1964.
- 10) ASTM: X ray powder Data File 31-871, 1981. 18-1296, 1968. 32-1280, 1982. 19-1393, 1969.
- 11) 谷野 満, 西田卓彦, 青木宏一: Mo₂Cとフェライトマトリックスの結晶方位関係について, 日本金属学会誌 **30**: 894-895, 1966.
- 12) 小松周一, 中村新一, 中橋晶子: 1Cr-1Mo-1/4V鋼に析出するMo₂C-V₄C₃炭化物, 日本金属学会誌 **43**: 485-491, 1979.